PREPARAÇÃO, FUNCIONALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS LUMINESCENTES DE ÓXIDO DE GRAFENO VIA ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA.

Fabio André Martini (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Jarem Raul Garcia (Orientador), e-mail: jrgarcia@uepg.br.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Ciências exatas e da terra – Departamento de Química.

Fisico-Química e Química
Palavras-chave: *Quantum dots,* óxido de grafeno, esfoliação eletroquímica.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a preparação, modificação e caracterização do óxido de grafeno (OG) sendo este um material de inúmeras propriedades quando em escala nanométrica. A preparação das nanopartículas do OG foi feita utilizando-se de pilhas exauridas de Laclanché que são descartadas muitas vezes de maneira imprópria. A esfoliação eletroquímica foi método utilizado para a obtenção do OG, sendo este um método de baixo custo utilizando um eletrólito de fluoreto de sódio, grafites provindos das pilhas e uma fonte elétrica. As modificações foram feitas com o intuito da melhoria das propriedades luminescentes do mesmo, aumentando ainda mais sua aplicabilidade, onde estas foram realizadas com a utilização de N, N – dimetilformamida (DMF) e também a etilenodiamina, as caracterizações feitas foram as Espectroscopias de Infravermelho, Espalhamento Raman e Espalhamento Dinâmico de Luz, a Microscopia de Força Atômica e Microscopia Eletrônica de Varredura Espectrofotometria de Fluorescência e Espectrofotometria Ultra Violeta e Visível (UV-Vis) para análises químicas, estruturais, morfológicas e ópticas.

Introdução

Desenvolvimentos em dispositivos de alto desempenho e que sejam embasados em energias renováveis estão em alta pela crescente demanda de energia, e aliado a isto, materiais a base de carbono vêm sendo constantemente focados devido suas propriedades. Uma das formas alotrópicas do carbono é o grafeno, onde sua estrutura resulta em propriedades excelentes [1].

A estrutura cristalina do grafeno é semelhante a hexágonos de “favos de mel” onde a hibridização do tipo sp^2 do carbono é a responsável pela grande gama de propriedades que esse material possui. Contudo, muito dos estudos sobre o grafeno mostram que este estado plano semelhante a “favos de mel” é de natureza mais teórica do que prática, com isto sendo não uma estrutura de grafeno, mas sim de óxido de grafeno (OG) trazendo estes defeitos estruturais que diminuem todas as propriedades do grafeno [2].

Atualmente os métodos de síntese mais utilizados podem ser do tipo *bottom-up* ou o *top-down*, e um exemplo desta é a esfoliação eletroquímica do grafite, que foi o meio utilizado neste trabalho, partindo-se de grafites oriundos de pilhas exauridas sendo então, de fonte reciclável. Muito embora os métodos de síntese produzam QDC’s diversos, ainda podem ser modificados e dopados como já mencionado, ajustando propriedades. A modificação comumente mais utilizada são as dopagens utilizando nitrogênio pelas propriedades finais que resulta, e ao tamanho comparável entre os átomos [3].

Materiais e Métodos

4.1 MATERIAIS

Grafites oriundos de pilhas de Laclanché exauridas, contatos elétricos, fonte elétrica de corrente contínua Minipa, fitas de pH, Fluoreto de Sódio (NaF) 99,7% (Synth), água destilada, água deionizada, N, N-dimetilformamida (Dinâmica), Brometo de Potássio (KBr) (Sigma-Aldrich), membrana de diálise (14 kDa), lixas de carbeto de silício 1200, Etilenodiamina (Dinâmica), reator de Teflon®, mufla Thermo.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Síntese dos quantum dots de carbono (QDC).

A esfoliação eletroquímica partiu-se com os eletrodos aferindo sua massa, diâmetro, altura, área utilizada na reação de síntese e espaçamento entre eles, com fonte programada em 2 mili-ampére e gerando 3 volts. Utilizou-se o eletrólito de NaF (0,01 mol. L-1), e como cátodo e ânodo eletrodos de grafite proveniente de pilhas exauridas, estes foram previamente limpos e polidos.

4.2.2 Modificações dos QDC

Com os QDC já preparado, partiu-se para as reações com DMF, e então realizadas as reações usando diferentes proporções, QDC 1:1 DMF, QDC 1:2 DMF, QDC 2:1 DMF todas em sistema de refluxo durante 24 horas, a 180°C sob agitação. A próxima etapa foi a medição com do pH, onde estas medições realizaram-se previamente e posteriormente a modificação. Após estas etapas, evaporou-se o solvente em uma secagem a 60°C e pesou-se a quantidade de material sólido resultante na reação. As modificações com a Etilenodiamina foram realizadas partindo-se de uma diálise dos QDC com membrana de diálise e água deionizada, e então esta foi feita utilizando um reator de Teflon®, em mufla a temperatura de 180°C por 3 horas. Realizou-se posterior secagem do solvente a 60°C em estufa.

4.2.3 Caracterizações dos QDC.

Com o material sólido resultante, para verificação estrutural foram realizadas análises de espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR), e espectroscopia de espalhamento Raman, verificação da estabilidade das partículas quando em meio aquoso utilizando a técnica de Potencial Zeta. Foram realizados Uv-Vis e Fluorescência ambas sendo com as partículas dispersas em meio aquoso. Análises de DLS foram feitas, para verificação de tamanhos de partículas. Estas caracterizações foram feitas tanto nos materiais dopados com nitrogênio (modificados) como no OG puro, para fins comparativos.

Resultados e Discussão

5.1 CARACTERIZAÇÕES

5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourrier

Os espectros para os QDC antes e após dopagem, apresentaram o estiramento O-H, desdobramentos C-O-H, bandas na região β do OG com ligações C-O e C=O. Foram possíveis a visualização de banda característica do estiramento C=C com pequenas diferenças observadas para as demais amostras modificadas. Foi possível observar uma banda característica de ácido carboxílico, mas na modificação esta banda não teve aparição. Para as partículas modificadas pode-se observar uma banda característica do desdobramento simétrico do grupo N (CH3)2. Bandas de baixa intensidade foram observadas, e também foi possível verificar a banda característica do estiramento C=O. Após a modificação houve deslocamento da banda para menores números de onda, esse deslocamento é característico da ressonância do grupamento amida que pode ter sido formado após a modificação e

dopagem, pois a ressonância aumenta o tamanho da ligação C=O e diminui a frequência de vibração [4].

5.1.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os espectros mostraram a presença das bandas D e G, as quais são responsáveis pelo estiramento dos átomos de carbono e heteroátomos e defeitos na estrutura do material, e o estiramento entre os carbonos sp2 do anel aromático, respectivamente. Realizando o cálculo para os QDC e para os posteriores modificados, obteve-se ∫D/∫G=1,18 para os QDC, e na proporção QDC 1:1 DMF, o valor calculado foi de ∫D/∫G=1,17, já na proporção QDC 1:2 DMF houve um aumento no grau de oxidação resultando em um valor de ∫D/∫G=1,24, podendo ser atribuída a uma maior inserção de grupos funcionais contendo nitrogênio. Já para QDC 2:1 DMF não foi possível a obtenção de informações do espectro devido a fenômenos de luminescência [5].

5.1.3 Microscopia de Força Atômica

Utilizando as imagens de AFM obteve-se o perfil morfológico das amostras, também foram obtidos valores de rugosidade para as amostras analisadas, onde o substrato de Muscovita foi o mais homogêneo, já para as amostras de QDC, a de proporção QDC 1:1 DMF foi a de menores valores de Ra e Rp entre partículas assim como observado nos mapeamentos e nos perfis analisados, indicando então uma menor chance de formar aglomerados e então uma maior estabilidade das partículas, sendo o contrário como observado a proporção QDC 2:1 DMF onde possuem os maiores valores de Ra e Rp, sendo a de menor homogeneidade sobre o substrato, com grande chance de formação de aglomerados. Também se realizou a técnica de Potencial Zeta, as suspensões QDC 1:1 DMF e QDC 1:2 DMF apresentaram maior potencial Zeta, ou seja, maior estabilidade. Com auxílio de software foi possível a obtenção de tamanhos de partículas para cada uma das amostras assim com o erro padrão foram de 22,1 nm ± 2,1 para QDC's, 35,0 nm ± 3,3 para suspensão QDC 1:1 DMF, 30,5 nm ± 5,6 para suspensão QDC 1:2 DMF, e 53,7 nm ± 3,9 para a suspensão QDC 2:1 DMF [6].

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Todos os resultados obtidos mostraram partículas de formato esférico e caracterizam os Nanodots de Carbono, que são semelhantes. Os aglomerados mostrados pelas figuras do AFM são novamente evidenciados no MEV.

5.1.5 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia.

Houveram diminuições na quantidade de oxigênio nos QDC após as reações de dopagem, podendo estar relacionado então com a inserção de grupamentos nitrogenados ocorrendo a eliminação de grupos OH, e na amostra de QDC 1:2 DMF houve a maior quantidade de nitrogênio adicionado, sendo compatível com o resultado de grau de defeito obtido para a espectroscopia de espalhamento Raman, para a mesma amostra.

5.1.6 Espectroscopia Uv-Vis

Duas bandas para os QDC puderam ser observadas, uma característica de uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação C=C e outra, característica da transição $n \rightarrow \pi^*$ de ligações C-O, onde a intensidade da banda das ligações sp^2 é suportada pelo espectro infravermelho, onde observou-se maior intensidade no estiramento C=C. Após dopagem pode-se observar um deslocamento na banda da transição da ligação C=C em algumas proporções, onde tal variação pode indicar uma diminuição nos domínios sp^2 presentes na estrutura dos QDC [7].

5.1.7 Espectroscopia de Fluorescência

O espectro de Fluorescência resultante mostra uma banda de emissão correspondente a cor azul no espectro eletromagnético e podem ser explicadas pela

substituição de ácido carboxílico pelo grupamento amida com a dopagem, também o um aparecimento de uma segunda banda na região da radiação ultravioleta [8].

Conclusões

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que nas análises de FTIR puderam ser verificadas bandas características do OG, deslocamentos em bandas da carbonila, caracterizando uma ressonância no grupo amida. As partículas modificadas na proporção QDC 1:2 DMF apresentaram a maior relação de bandas D/G=1,24 e maior quantidade em massa de nitrogênio indicando uma maior inserção de grupamentos nitrogenados na estrutura de material nesta condição, e foi possível se verificar a maior quantidade de aglomerados que esta proporção resultou. Distribuições de tamanho médio de partícula evidenciaram tamanhos de partícula em escalas manométricas caracterizando os nanodots de carbono. O Potencial Zeta foi concordante com as demais analises evidenciando uma menor estabilidade para as amostras na proporção QDC 2:1 DMF. Nas análises de Uv-Vis foi possível a verificação de uma nova que possivelmente possa ser devido a uma ressonância com anéis aromáticos de QDC's após modificações com nitrogênio. Também pode-se relatar bandas características de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de ligações C=C e outra banda característica de transição $n \rightarrow \pi^*$ de ligações C-O.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao meu orientador Jarem Raul Garcia e co-orientador Rodolfo Bonoto Estevam pela oportunidade e por todo o apoior. À Fundação Araucária pelo apoio financeiro, ao CLAB-MU por todas as análises de caracterização realizadas.

Referências

[1] VIEIRA SEGUNDO, J. E. D – VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP). 2017.
[2] Balandin, A. a; Ghosh, S.; et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene 2008. Nano Lett., v. 8, p. 902–907, 2008.
[3] Zhou, J.; Zhou, H.; et al. Carbon dots doped with heteroatoms for fluorescent bioimaging: a review. Microchimica Acta, v. 184, n. 2, p. 343–368, 2017.
[4] PRETSCH, E – BUHLMANN, P – BADERTSCHER, M. Structure Determination of Organic Compounds, Tables of Spectral Data. Springer. 2009.
[5] Cançado, L.G.; Jorio, A.; et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. Nano Letters, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 2011.
[6] Sun, H.; Wu, L.; et al. Improvement of Photoluminescence of Graphene Quantum Dots with a Biocompatible Photochemical Reduction Pathway and Its Bio – imaging Application. Applied Materials e Interface. p. 1–7, 2013.
[7] Liang, H.F.; Smith, C.T.G.; et al. using photoluminescence spectroscopy †. Journal of Materials Chemistry C, v. 3, p. 12484–12491, 2015.
[8] Tetsuka, H.; Asahi, R.; et al. Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots. Advanced Materials, v. 24, n. 39, p. 5333–5338, 2012.